置換ベンジルテルロシアナートとジベンジルジテルリドの合成

(1980 年 6 月 17 日 受理)

鈴木 仁美*・三好 敬子・大須賀 篤弘

1 緒 言

イオン反応の条件下における芳香族炭化水素の側鎖置換機構の研究に関連して、種々の置換基をもつベンジルラジカルを穏やかな条件下で容易に発生させる化合物が必要となった。ベンジルテルロシアナート〔2〕やジベンジルジテルリド〔3〕は、光や熱の作用で炭素-テルル結合が容易に開裂してベンジルラジカルを発生すると報告されているが¹⁾²⁾、現在までのところ、これらの化合物に関する報告はきわめて少なく、化学的な安定性と置換基との関係もよく知られていない。そこで、代表的な電子求引基と電子供与基をもつ若干の〔2〕と〔3〕を合成し、その性質を調べたところ、これらの化合物を取り扱う上で有用な知見が得られたので報告する。

2 実 験

記載の融点はすべて未補正である。加熱の過程で分解が起こるため、いずれの化合物の融点も昇温速度に支配される。IR スペクトルは島津赤外分光光度計 IR-400 を使用し、KBr 錠剤法で測定した。¹H-NMR スペクトルは日本電子 C-60 HL 型核磁気共鳴分光装置を使用し、クロロホルム-d を溶媒に用い、テトラメチルシランを内部標準として測定した。

2.1 試料の調製

反応に使用した塩化ベンジルとその *p*-ニトロおよび *p*-クロロ誘導体は、市販の特級試薬をそのまま使用した。*p*-メトキシベンジルクロリド³⁾、ペンタメチルベンジルクロリド⁴⁾およびテルロシアン酸カリウム¹⁾は、それぞれ文献記載の方法により合成した。ペンタメチルベンジル=テルロシアナート〔2e〕とビス(*p*-クロロベンジル)ジテルリド〔3b〕の合成を例にとり、ベンジルテルロシアナート〔2〕とジベンジルジテルリド〔3〕の合成の一般操作法をつぎに示す。

2.2 ペンタメチルベンジル=テルロシアナート〔2e〕の合成

暗室内でテルロシアン酸カリウム (1.92 g, 11 mmol) のジメチルスルホキシド溶液 (DMSO, 10 ml) に、ペンタメチルベンジルクロリド〔1e〕 (1.00 g, 5 mmol) の DMSO 溶液 (10 ml) を加えて室温で 12 時間かきまぜる。暗灰色の反応混合物を水 (50 ml) 中へ注ぎ、分離した灰色の沈殿を濾別して水で十分に洗浄したの

ち、吸引、圧搾して水分を除き、減圧下で乾燥させる。生成物を細かくくたいて円筒濾紙にとり、Soxhlet 抽出器を用いてヘキサン-クロロホルム混合液 (9:1) で抽出する。黄色の抽出液を濃縮すると、〔2e〕が淡黄色～白色の結晶として得られるが、このものは光があたるとすみやかに灰色を帯びてくる。感光性はとくに溶液状態においていちじるしい。収量 1.03 g (64%)。mp 161~162°C (分解して黒変)。

分析値 C 49.28%, H 5.51%, N 4.37%

C₁₃H₁₇NTe としての

計算値 C 49.58%, H 5.44%, N 4.45%

2.3 ビス(*p*-クロロベンジル)ジテルリド〔3b〕の合成

p-クロロベンジル=テルロシアナート〔2b〕 (0.10 g, 0.36 mmol) を 50% ホスフィン酸 (5 ml) に懸濁させ、室温で 12 時間かきまぜると、茶褐色の反応混合液が得られる。これをエーテルまたはヘキサン-クロロホルム混合液 (9:1) で抽出して得られた黄褐色の溶液を、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下で溶媒を除去すると、〔3b〕が褐色の針状結晶として析出する。収量 0.064 g (71%)。mp 75~76°C (分解)。

分析値 C 34.26%, H 2.82%

C₁₄H₁₂Cl₂Te₂ としての

計算値 C 33.21%, H 2.39%

ビス(*p*-ニトロベンジル)ジテルリド〔3d〕は一般の有機溶媒に難溶性であるため、反応混合物を水でうすめて得られた暗緑色の沈殿を吸引濾別して集めたのち、乾燥し、Soxhlet 抽出器を用いてヘキサン-クロロホルム混合液 (9:1) で長時間抽出を行なう。黄色の抽出液を蒸発すると、〔3d〕がオレンジがかった黄色の針状結晶として得られる。基質に対して 2 倍モルのテルロシアン酸カリウムを用いて〔2d〕の合成を試みた場合、*p*-ニトロベンジブロミド (1.05 g) から予想した〔2d〕のかわりに得られた〔3d〕の収量は 0.87 g (68%)。mp 118~125°C (徐々に分解)。

3 結果と考察

ベンジルセロシアンアートやジベンジルジセロシドの化学的性質は古くからよく知られているが、対応するテルル化合物の合成に関する報告はきわめて少なく、したがってその性質については、あまりくわしく調べられていない。ベンジル炭素に結合したテルル原子は、熱や光の作用で容易に脱離することが知られているので、芳香環に各種の置換基を導入した場合にベンジルテルロシアナート〔2〕やジベンジルジテルリド〔3〕の安定性がどのように変化するかを知るため、Cava らの方法¹⁾²⁾にしたがってこれらのテルル化合物の合成を試みた。

シアン化カリウムの DMSO 溶液にテルルの粉末を分散させて

愛媛大学理学部化学科, 790 松山市文京町

- 1) H. K. Spencer, M. V. Lakshmikanthan, M. P. Cava, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1470(1977).
- 2) H. K. Spencer, M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **42**, 2937(1977).
- 3) R. L. Shriner, C. J. Hull, *ibid.*, **10**, 228(1945).
- 4) F. Bennington, R. D. Morin, L. C. Clark, *ibid.*, **23**, 2034(1958).

Table 1 Physical properties of some benzyl tellurocyanates and dibenzyl ditellurides

Compound	mp (°C)	Yield (%)	IR spectra ($\nu_{\max}$, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ spectra (δ , ppm)
[2 a]	126~127 (dec.) (Lit. ¹⁾ 126~127)	72	2150, 1600, 1495, 1455, 1140, 1060, 760, 695	4.48 (s, 2 H), 7.26 (s, 5 H)
[2 b]	75~80 (dec.)	46	2150, 1485, 1410, 1150, 1140, 1090, 1015, 835, 805	4.36 (s, 2 H), 7.14 (s, 4 H)
[2 c]	76~79 (dec.)	59	2140, 1605, 1500, 1460, 1300, 1240, 1175, 1030, 830~815, 795, 735	3.80 (s, 3 H), 4.52 (s, 2 H), 6.92 (d, 2 H; $J=9$ Hz), 7.22 (d, 2 H; $J=9$ Hz)
[2 e]	161~162 (dec.)	64	2130, 1430, 1140, 1050, 990, 840, 760	2.22 (s, 9 H), 2.32 (s, 6 H), 4.72 (s, 2 H)
[3 a]	78~80 (dec.) (Lit. ¹⁾ 80~81)	78		4.19 (s, 4 H), 7.22 (s, 10 H),
[3 b]	75~76 (dec.)	71	1480, 1125, 1085, 1010, 820, 805	4.16 (s, 4 H), 7.10 (d, 4 H; $J=8$ Hz), 7.16 (d, 4 H; $J=8$ Hz)
[3 c]	53~60 (dec.)	90	1605, 1500, 1025, 835, 820	3.77 (s, 6 H), 4.21 (s, 4 H), 6.86 (d, 4 H; $J=9$ Hz), 7.06 (d, 4 H; $J=9$ Hz)
[3 d]	118~125 (dec.)	68	1590, 1495, 1325, 1180, 965, 855, 800, 750, 695	4.13 (s, 4 H), 7.35 (d, 4 H; $J=9$ Hz), 8.12 (d, 4 H; $J=9$ Hz)

Scheme 1

加熱し、溶解させることによりテルロシアン酸カリウムを調製し、これを暗室内で一連の塩化ベンジル [1 a]~[1 e] と反応させて、対応するベンジルテルロシアナート [2 a]~[2 c] および [2 e] を合成した。これらの化合物はいずれも光や熱に不安定な淡黄色~白色の結晶で、メトキシ基やメチル基などの電子供与基をもつ化合物は比較的取り扱いやすいが、電子求引基をもつものはかなり不安定である。とくに、4-ニトロベンジル=テルロシアナート [2 d] は単離することが困難で、反応混合物を処理する過程で

すみやかにジテルリド [3 d] へ変化する。ベンジルチオシアナートやベンジルセレンシアナートは光照射によって異性化し、ベンジリソチオシアナート⁵⁾やベンジリソセレンシアナート⁶⁾を与えることが知られているが、[2] の場合には光照射によって単体テルの分離がすみやかに起こるため、このような異性化は認められない。

[2] を暗室内でホスフィン酸水溶液と穏やかに加熱すると、ジテルリド [3] がかなりの好収率で得られる¹⁾²⁾。[3] の安定性におよぼす置換基の極性効果は、先駆体の [2] の場合と逆の傾向を示し、ニトロ基のような電子求引基をもつものは取り扱いが比較的容易であるが、ビス(ペンタメチルベンジル)ジテルリド [3 e] は不安定で、すみやかに分解して樹脂状物質に変わる。従来から、ジセレンドの合成にはハロゲン化ベンジルと二セレン化二ナトリウムの反応が広く使用されているので、二テル化二カリウムについて同様な反応を試みたが、副生成物が多いためジテルリドの精製がわずらわしく、期待したほどの結果は得られなかった。合成した [2] と [3] の物理的性質を表 1 にまとめて示した。これらの化合物はいずれも合成した直後は明るい黄色ないし白色の結晶であるが、放置すると次第にテルを分離して変質し、暗色の粘い樹脂状物質または粉末状の無定形物質に変わる⁷⁾。

(1979 年 10 月, 日本化学会中国四国支部合同宇部大会講演)

- 5) H. Suzuki, M. Usuki, T. Hanafusa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 836(1979).
- 6) H. Suzuki, M. Usuki, T. Hanafusa, *Synthesis*, 1979, 1477.
- 7) 元素分析の依頼中に試料の一部が変質するため、合成した大部分の化合物について満足な分析値が得られなかった。

Synthesis of Some Substituted Benzyl Tellurocyanates and Dibenzyl Ditellurides

Hitomi SUZUKI*, Keiko MIYOSHI and Atsuhiko OSUKA

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University;
Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790 Japan*

Based on the Cava's procedure, a series of the title compounds has been prepared and their properties recorded. All the compounds obtained are photo- and thermolabile crystalline solids, which readily decompose on storage. Electron-releasing groups on the aromatic ring tend to enhance the relative stability of benzyl tellurocyanates and lower that of dibenzyl ditellurides, whereas the reverse trends hold with electron-withdrawing groups.